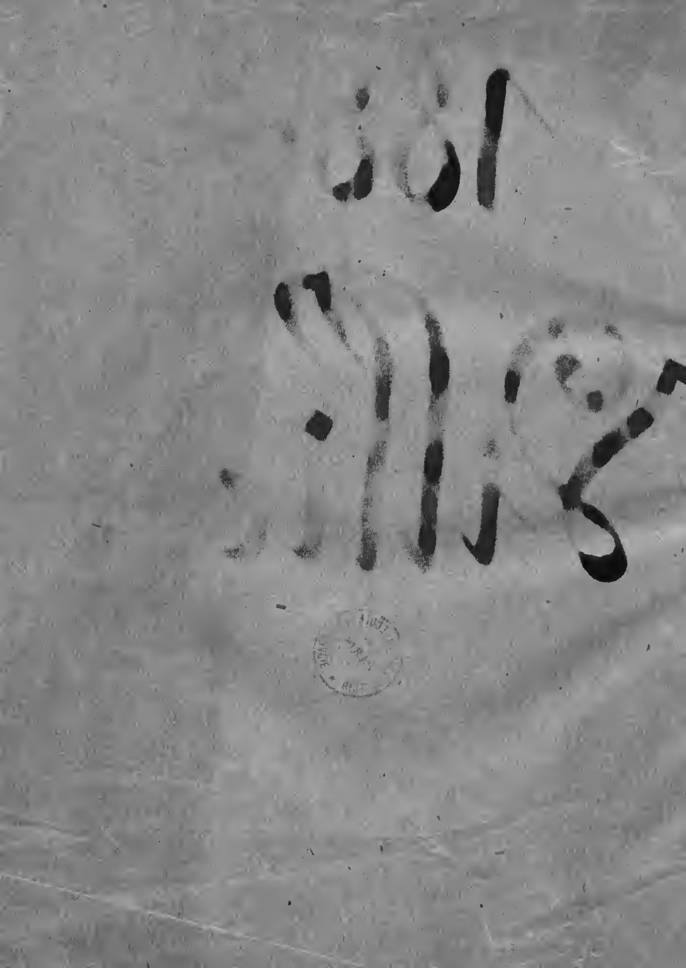
1880

Villiers



ECOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

ETUDE
DE
PLUSIEURS MATIÈRES SUCRÉES

THÈSE

PRESENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le 28 décembre 1880

pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe

PAR

A. VILLIERS
Docteur ès-sciences.





PARIS
A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MEDECINE
31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1880

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

MM. CHATIN, Directeur.
BUSSY, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS.

MM. Chatin, Directeur.
Jungfleisch, Professeur.
Bourgoin, Professeur.

PROFESSEURS.

MM. Chatin	Botaniqne.
A. Milne-Edwards	Zoologie.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments.
Buis	Tozicologie.
Baudrimont	Pharmacie chimique.
Riche	Chimie inorganique.
Le Roux	Physique.
Jungfleisch	Chimie organique.
Bourgoin	Pharmacie galénique.

COURS COMPLÉMENTAIRES,

MM. Bouchardat, Hydrologie et Minéralogie.
Marchand, Cryptogamie.

PROFESSEUR HONORAIRE : M. Berthelot.

ABRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. G. Bouchardat.
J. Chatin.
Beauregard.

MM. Chastaing.
Prunier.
Quesneville.

M. CHAPELLE, *Secrétaire.*

A M. BERTHELOT

Membre de l'Institut,
Professeur au Collège de France.

Hommage de respect et de reconnaissance.

PRÉPARATIONS.

Phosphate ferroso-ferrique.
Quintisulfure de potassium impur.
Chlorure d'antimoine.
Iodure rouge de mercure
Acide cyanhydrique médicinal.

Mansse pilulaire d'Anderson.
Sirop de gentiane.
Tablettes de santonine.
Extrait de genièvre.
Emplâtre mercuriel de Vigo.

ÉTUDE

DE

PLUSIEURS MATIÈRES SUCRÉES



Je réunis dans le présent travail l'étude des sucres rétirés de plusieurs matières sucrées :

1° D'une manne produite en Perse par l'*Alhagi Maurorum* arbrisseau épineux de la famille des légumineuses ;

2° des feuilles de noyer et de plusieurs végétaux ;

3° d'un miel d'Ethiopie.

La manne de l'*alhagi* m'a donné du *mélézitose*, les feuilles de noyer de l'*inosite*. Je diviserai donc ce travail en trois parties.

1° Recherches sur le mélézitose.

2° Recherches sur l'inosite.

3° Analyse d'un miel d'Ethiopie.

Les recherches sur l'inosite, ont été faites en commun avec M. Tanret.

1° Recherches sur le melezitose.

Le mélézitose a été découvert par M. Berthelot dans la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le méleze (*Pinus larix*, *Linne*). L'extraction en est fort simple, la manne de Briançon, étant presque entièrement formée de mélézitose, il suffit de la traiter par l'alcool bouillant, et d'évaporer à consistance d'extrait. Le sucre cristallise après quelques semaines. Une recristallisation dans l'alcool bouillant le donne à l'état pur.

Rappelons les principales propriétés indiquées par M. Berthelot (1). Le mélézitose se présente sous la forme de petits cristaux courts, durs et brillants. Séché à la température ordinaire, il renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd facilement par efflorescence. Chauffé à 110° il renferme $C^{24} H^{22} O^{22}$ Il fond à 140°.

Très soluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'alcool ordinaire bouillant, presque insoluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'éther. Il est dextrogyre et son pouvoir rotatoire rapporté à la teinte de passage est égal à + 94°1. Il diminue sous l'influence des acides étendus, jusqu'à devenir sensiblement égal à celui du glucose. Traité par l'acide azotique, il donne de l'acide oxalique sans acide mucique. L'acétate de plomb ammoniacal le précipite. Il ne réduit pas le tartrate cupro-potassique.

Le mélézitose traité par la levure de bière fermente d'une

(1) Ann. de ch. et de phys., t. LV, p. 280.

manière lente et incomplète, parfois même tout à fait nulle; mais après avoir été soumis à l'influence de l'acide sulfurique étendu, il fermente immédiatement.

Ce fait, ainsi que le changement du pouvoir rotatoire sous l'influence des acides, a fait admettre à M. Berthelot que par suite de l'hydratation, le mélézitose se dédouble en deux molécules de glucose ordinaire. M. Berthelot a aussi adopté la même conclusion pour un autre sucre voisin, qu'il a décrit dans le même mémoire, et auquel il a donné le nom de *tréhalose*, sucre retiré d'une substance nommée *tréhala*, qui est produite par un insecte de la famille des Curculionides (*Larinus* nidificans), aux dépens d'un végétal du genre Echinops, (tribu des Cynarées). De même que la mélézitose, en effet, le tréhalose est à peine altéré par la levure de bière, mais son pouvoir rotatoire, supérieur à celui du glucose, diminue par suite de l'action des acides étendus, et finit par devenir égal à celui du glucose.

J'ai retiré le mélézitose d'un corps tout différent et j'ai pu en établir l'identité par l'étude de ses diverses propriétés.

En 1870, MM. Allen et Hanburys, pharmaciens à Londres, remirent à M. Berthelot une manne récoltée à Lahore et donnée par le Dr Burton Brown, produite par une exsudation de l'*Alhagi Maurorum* arbrisseau épineux de la famille des Légumineuses. Cette manne, qui est très abondante en Perse, e est employée comme purgatif et même comme aliment (sous le nom de *Turanjbin*), n'a pas été jusqu'ici l'objet d'un travail approfondi, M. Berthelot m'a engagé à faire l'étude du sucre qu'elle renferme et a eu l'obligeance de me la confier.

J'ai dissous cette manne dans 5 parties d'eau et j'ai évaporé cette solution jusqu'à consistance sirupeuse, après un traitement par le noir animal. Au bout de quelques mois, le sirop

abandonné à lui-même s'est pris en masse, par suite de la formation de cristaux petits et brillants. Après avoir essoré ces derniers à la trompe, je les ai fait recristalliser en les dissolvant à chaud dans l'alcool à 60 degrés; l'alcool a abandonné des cristaux blancs assez volumineux, doués d'une saveur beaucoup moins sucrée que la manne.

Ces cristaux contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent facilement par efflorescence dès la température ordinaire. Ils se dessèchent complètement en quelques heures vers 100 degrés, et en quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Leur formule répond à celle d'un saccharose hydraté.

$$C^{36}H^{32}O^{32} + H^2O^2$$

L'analyse a donné la composition centésimale suivante :

		Calcul.
C.............	39,97	40.00
H.............	6.99	6.66

D'autre part, les cristaux desséchés à l'étuve ont perdu 5,3 p. 100 de leur poids; la proportion d'eau indiquée par la formule est égale à 5 p. 100, ce qui donne, pour la composition du corps anhydre, $C^{24}H^{22}O^{22}$.

La substance est dextrogyre et son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à $+94°48'$ (ce nombre correspondant au corps desséché et à la teinte de passage). Rapporté à la flamme du sodium, il a été trouvé égal à $+88°51'$,

Action des acides. — Le pouvoir rotatoire de la dissolution de la substance a changé lentement par l'ébullition avec un peu d'acide sulfurique, et a diminué, en gardant son signe, jusqu'à devenir égal à celui du glucose. Au bout de dix mi-

nutes d'ébullition, il était réduit à + 63° 8' (teinte de passage); au bout d'une heure, à + 53°; après quoi, il n'a plus changé.

La substance modifiée par l'acide sulfurique étendu réduit la liqueur de Fehling sur laquelle le sucre primitif n'a aucune action.

Je citerai comme derniers caractères l'oxydation par l'acide azotique qui donne de l'acide oxalique sans acide mucique, et enfin le point de fusion, qui est un peu supérieur à 140 degrés.

Ces diverses propriétés identifient le sucre de l'*Alhagi* avec le mélézitose.

J'ai déterminé la forme cristalline du mélézitose hydraté. Les cristaux sont des prismes clinorhombiques qui présentent seulement les faces *p* et *m* de la forme primitive, et les faces g_1. Voici les mesures que j'ai effectuées :

Angles mesurés.		Calculé.
pm (en avant)..	92°.0'	»
pm (en arrière).	87. 2	87°20'
pg^1............	89.36	90.00
g^1m..........	136.38	»
mm..........	86.30	86.44

La manne de l'*Alhagi* contient en outre du sucre de canne et une matière sirupeuse réduisant la liqueur de Fehling. On peut isoler le sucre de canne en dissolvant dans l'alcool étendu d'eau l'eau mère d'où se sont séparés les cristaux de mélézitose, et ajoutant de l'éther jusqu'à commencement de précipitation. Au bout de quelques jours, il se sépare des cristaux non efflorescents et semblables à ceux du sucre de canne, en même temps qu'il se dépose une matière sirupeuse. J'ai pu mesurer quelques angles des cristaux ainsi obtenus et m'assurer de leur identité avec le sucre de canne.

L'eau mère des cristaux de mélézitose se comporte, sous l'influence des divers réactifs, comme un mélange de sucre de canne, immédiatement interversible par l'action des acides, et de matières étrangères dextrogyres, dont le pouvoir rotatoire ne change pas plus que celui du mélézitose sous l'influence d'une courte ébullition avec de l'acide étendu. Entre tous ces corps, le sucre de canne est le seul immédiatement fermentescible sous l'influence de la levure de bière. Voici les divers résultats donnés par cette eau mère :

1° *Par la liqueur de Fehling* (100 cc. = 0 gr. 1 de sucre). — Les volumes réduits par 10 centimètres cubes d'une solution étendue faite avec l'eau mère ont été :

Avant l'inversion... 59 cc Après l'inversion... 91 cc

d'où l'on conclut :

Sucre de canne, sur 100 cc de la solution..... 3 gr. 2

2° *Par les pouvoirs rotatoires.* — Les déviations observées pour la flamme du sodium ($l = 200$ mm.) ont été :

Avant l'inversion... + 17°58' Après l'inversion + 11°40'

d'où l'on conclut :

Sucre de canne, sur 100 cc..... 3,3

3° *Par la fermentation.* — 2 centimètres cubes de la solution ont dégagé 17 cc. 5 d'acide carbonique, d'où l'on conclut :

Sucre fermentescible : 100 cc = 3,5

On voit que les nombres obtenus avec cette eau mère donnent des résultats concordants, en supposant les changements produits seulement par l'inversion ou la fermentation du sucre de canne.

Ce travail établit donc la diffusion du mélézitose dans le règne animal, ainsi que l'a fait remarquer M. Berthelot (1), puisque ce sucre est à la fois contenu dans les exsudations d'un conifère et d'une légumineuse, en France et dans l'Afghanistan.

Il démontre, en outre, la coexistence dans une même exsudation végétale de deux sucres isomères, le sucre de canne et le mélézitose, formées, celui-ci par l'union de deux molécules d'un même glucose apparemment identique avec la glucose ordinaire, celui-là par l'union du glucose ordinaire avec le lévulose. Cette formation simultanée peut présenter quelque intérêt au point de vue du mode de formation des saccharoses dans la nature.

Je rappellerai, en terminant, les observations de M. Berthelot (même mémoire) sur la constitution des saccharoses, d'après lesquelles deux molécules du même glucose peuvent s'unir en donnant naissance à deux sucres différents, suivant que leur fonction alcoolique ou aldéhydique entre en jeu dans cette union, et former un éther mixte, un aldéhyde mixte, ou un éther aldéhyde. La théorie fait du reste facilement concevoir un grand nombre d'isomères dans chacun de ces trois cas.

(1) Ann. de ch. et de phys. (5), t. XII, p. 437

2° RECHERCHES SUR L'INOSITE (1).

L'*inosite*, sucre cristallisable, et isomérique avec la glycose, a été découverte par Scherer, en 1850, dans les eaux mères de la préparation de la créatine. Elle a été trouvée plus tard par Cloetta dans les poumons, le rein, le foie et la rate des bœufs, par Muller dans le cerveau ; enfin, on a constaté sa présence dans le pancréas, le rein de l'homme et dans certaines urines pathologiques (inosurie).

Il est identique avec une substance qui a été retirée par Vohl, en 1856, des haricots verts, et nommée *phaséo mannite* (1).

M. Marmé a trouvé la phaséomannite dans les pois (*pisum salivum*), les lentilles vertes (*ervum lens*), l'acacia (*robinia pseudo-acacia*), la tête du chou (*brassica oleracea capitata*), dans la digitale, la pomme de terre (la plante), dans le *taraxacum officinale* femelle, dans les tiges de l'asperge et dans deux cryptogames, le *lactarius piperitus* et le *clavaria crocea*.

Mais en réalité les sucres retirés de toutes ces matières animales ou végétales, n'ont pas été identifiés d'une manière rigoureuse.

Rappelons les principales propriétés signalées pour l'inosite.

L'inosite cristallise avec deux molécules d'eau ; d'après Cloetta, les cristaux seraient orthorhombiques, la densité à zéro serait 1.1154.

(1) En commun avec M. Tanret.
(2) Ann. de ch. et de phys. (3), t. L, p 485.

L'inosite perd son eau de cristallisation à 100°.

L'inosite hydratée se dissout dans 6 fois son poids d'eau, à 19° d'après Vohl, 6 fois et demie à 24° d'après Cloetta.

Elle n'a pas de pouvoir rotatoire.

Une réaction très caractéristique permet de reconnaître l'inosite, même en très petite quantité (Scherer). En évaporant le mélange sur une lame de platine, avec de l'acide azotique et humectant le résidu avec de l'ammoniaque et un peu de chlorure de calcium et évaporant de nouveau, on voit se produire une belle coloration rose. Nous verrons la cause de cette réaction.

Vohl a décrit une nitro-inosite $C^{12} H^{6} (Az\, O^{4})^{6} O^{12}$ résultant de l'action de l'acide azotique concentré.

M. Tanret et moi, nous avons retrouvé l'inosite dans les feuilles de noyer; nous avons identifié le sucre retiré des végétaux avec celui retiré des tissus animaux. Enfin, nous avons étudié quelques propriétés nouvelles de l'inosite, et corrigé quelques erreurs relatives à l'histoire de ce corps.

Quand on traite par l'eau des feuilles de noyer, on peut observer que les premières parties écoulées ont une saveur sucrée. Ces feuilles contiennent en effet des sucres fermentescibles, et aussi, pendant la plus grande partie de la végétation, une autre matière sucrée dont l'étude a fait, de notre part, l'objet d'une première communication à l'Académie, le 26 février 1877.

Préparation. Les feuilles grossièrement pulvérisées, puis humectées avec les deux tiers de leur poids d'un lait de chaux très clair, sont, après quelques heures, tassées dans des allonges et lixiviées à l'eau froide, de manière à recueillir trois parties de liquides, que l'on traite par un excès d'a-

cétate de plomb cristallisé. On filtre, puis on ajoute de l'ammoniaque, tant qu'il se forme un précipité ; ce précipité est recueilli et traité par un léger excès d'acide sulfurique étendu, après avoir séparé le sulfate de plomb, on neutralise l'acide sulfurique par la baryte, et l'on évapore enfin la liqueur filtrée jusqu'à consistance fortement sirupeuse. On la verse alors dans 12 à 15 fois son poids d'alcool à 95 degrés ; il se forme un précipité visqueux que l'on reprend par l'eau ; cette dernière solution, évaporée à consistance mielleuse, abandonne, au bout de quelques jours, de petits cristaux qu'on sépare facilement de la masse visqueuse par plusieurs lavages avec de l'alcool à 50 degrés. Deux ou trois cristallisations avec du noir animal donnent un corps parfaitement blanc et très bien cristallisé.

Le rendement maximum paraît être obtenu avec les feuilles récoltées vers la fin d'août (1). Un kilogramme de feuilles sèches récoltées vers cette époque nous a donné 3 grammes de sucre bien cristallisé.

Composition. Ces cristaux contiennent de l'eau de cristallisation. Ils s'effleurissent au contact de l'air.

L'efflorescence, qui met un temps considérable avant de se produire, se fait rapidement une fois qu'elle est commencée. Ils se dessèchent très rapidement vers 100 degrés. Leur composition est représentée par la formule :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2\ H^2O^2$$

Ils perdent en effet à l'étuve 16,75 0/0 de leur poids. La proportion d'eau indiquée par cette formule est 16,85.

(1) C'est par erreur que dans notre première note nous avons indiqué que les feuilles ont été recoltées au mois de septembre ; c'est à la fin d'août.

D'autre part, l'analyse centésimale a donné les résultats suivants rapportés au corps anhydre :

		Calculé d'après la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$
C....	40.22.........	40.00
H....	6.52.........	6.66

On voit que la composition de ce sucre est la même que celle de l'inosite, mais comme il possède quelques propriétés différentes de celles qui sont assignées à cette dernière, et que du reste l'identité de la composition chimique n'est pas un caractère suffisant pour établir l'identité de deux sucres, vu les nombreux cas d'isomérie qu'on rencontre dans ce genre de corps, nous n'avons pu décider si le sucre de noyer devait être considéré comme de l'inosite ou comme un isomère de ce corps, les données cristallines, qui sont de la plus haute importance dans ces comparaisons, étant contradictoires. (Les cristaux d'inosite étant tabulaires et analogues à ceux du gypse d'après Vohl, clinorhombiques et groupés en choux-fleurs selon Scherer, orthorhombiques selon Cloetta, mm = 138,52.)

5. *Propriétés physiques et identité des diverses inosités.* Cette matière sucrée, cristallisée en beaux prismes clinorhombiques, parfois réunis en groupes radiés. Ces prismes présentent les faces p, m et g^1. Les angles a sont en général modifiés par la face a^1 et les modifications b^1 $b\frac{1}{3}$ $h\frac{1}{4}$. Ils sont très aplatis suivant la face g^1 et se clivent très facilement dans cette direction. (Voir plus bas les mesures effectuées.)

A l'époque où nous avons fait ces recherches, nous ignorions l'étude faite à Prague, quelques années auparavant, par M. Zepharovich, sur un sucre tiré par M. Gintl des feuilles de frêne (*fraxinus excelsior*).

M. Groth, ayant comparé les mesures cristallographiques faites par par M. Zepharovich avec nos mesures sur le sucre des feuilles de noyer, les a trouvées identiques, les cristaux des deux sucres présentant les mêmes faces, les mêmes plans de clivage et les mêmes angles.

Voici les rapports d'axes qui résultent des deux determinations :

	Sucre des feuilles de frêne.	Sucre des feuiles de noyer.
Rapport des axes a : b : c.	1.0872 : 1 : 1.5602	1.0950 : 1.5500
Angles des axes a et c..	111°39'	111°40'

Cette comparaison identifie le sucre de noyer avec le sucre des feuilles de frêne. Nous nous sommes proposé de comparer le sucre retiré de ces deux sources avec l'inosite musculaire et le sucre des haricots verts que nous avons préparés à cet effet. L'inosité musculaire a été retiré de la viande de cheval. Or la comparaison de ces divers sucres ne laisse aucun doute sur leur identité. Voici les diverses mesures que nous avons faites en y joignant les angles calculés d'après M. Zepharovich pour le sucre des feuilles de frêne et les angles mesurés par nous pour le sucre des feuilles de noyer :

	Sucre des feuilles de noyer.	Sucre des feuilles de frêne.	Sucre des haricots verts.	Inosite musculaire.
$m : m$......	89°	89°24'	89°	88°50'
$m : g^1$......	135°30'	»	135°30'	135°
$p : m$.......	105°	105°2'	104°50'	»
$a^1 : p$.......	109°57'	109°26'	109°10'	»
$a^1 : m$......	121°34'	121°1'	121°	121°20'
$b^1 b\frac{1}{3} h\frac{1}{4} : g^1$	110°14'	110°20'	»	109°40'
$b^1 b\frac{1}{3} h\frac{1}{4} : p$	134°30'	134°	»	»

Le sucre tiré des haricots verts ne présentait pas les faces $b^1\ b_{\frac{1}{3}}\ h^1_{\frac{1}{4}}$. Par contre, il présentait les faces h et l'angle ph^1,

qui est le même que celui des deux axes *a* et *c*, a été trouvé égal à 111°,40, cette valeur est exactement égale à celle qui a été calculée pour l'angle de ces deux axes. Les cristaux du sucre retiré de la viande de cheval étaient trop imparfaits pour permettre de faire de nombreuses mesures, mais celles qui ont pu être effectuées identifient suffisamment ce sucre avec les trois autres.

La densité de l'inosite d'après Cloetta est de 1,154. Dans nos premières recherches, nous avons trouvé pour celle du sucre de noyer 1,54 à 10°. Reprise sur des cristaux soigneusement choisis et séparés des parties déjà effleuries, elle a été trouvée à 15° égale à 1,524. Quant à l'inosite des haricots verts et des muscles, nous avons trouvé des chiffres presque identiques. Nous avons obtenu 1,752 pour la densité de l'inosite anhydre. Il y a donc eu probablement une erreur expérimentale dans la détermination de Cloetta.

L'inosite hydratée se dissout dans 6 fois son poids d'eau à 19° d'après Vohl, et dans 6 fois et demi à 24° d'après Cloetta. Dans notre première note, nous l'avons dite soluble dans environ 10 fois son poids d'eau à 10°. Nous avons donc repris sa solubilité, la température étant de 12°. Pour éviter d'avoir affaire à une solution sursaturée, nous avons mis un excès d'inosite en poudre en contact avec l'eau pendant 16 heures en agitant fréquemment. Une partie de la solution évaporée, jusqu'à cessation de perte de poids, nous a donné celui de l'inosite anhydre. Or ce poids correspondait presque exactement à 1 partie d'inosite hydratée pour 10 d'eau. Après 12 heures de contact, nous avions obtenu le même résultat. Comme contrôle nous avons dissous à chaud 1 p. d'inosite dans 9 p. d'eau ; la solution, mise à l'abri de l'évaporation, n'a pas tardé à cristalliser.

L'inosite est soluble dans l'alcool étendu. Elle est insoluble dans l'alcool absolu, l'éther et le chloroforme.

Elle ne parait pas avoir de pouvoir rotatoire.

Propriétés chimiques.—L'inosite n'est pas fermentescible, du moins dans les conditions ordinaires, avec la levûre de bière. Il en est de même après une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique étendu, qui ne parait pas la transformer sensiblement.

Sous l'action de la chaleur, les cristaux subissent un commencement de fusion dans leur eau de cristallisation qu'ils perdent très rapidement. Le corps anhydre, chauffé à 195 degrés, brunit légèrement et fond à 208 degrés.

L'action prolongée d'une température de 240° n'a pas paru l'altérer, et la matière chauffée pendant 2 heures, reprise par l'eau, a redonné des cristaux identiques.

Action de l'inosite sur la liqueur de Fehling. — Si l'on chauffe l'inosite avec la liqueur de Fehling, on obtient, d'après Cloetta, un précipité vert et la liqueur surnageante bleue verdit par la chaleur. Selon Vohl cette réaction ne serait pas caractéristique et serait due à des impuretés.

Nous avons voulu élucider ce point et voici les résultats auxquels nous sommes arrivés en nous servant d'inosite parfaitement pure. — Si l'on chauffe une solution d'inosite avec une petite quantité du réactif cuprique et qu'on la fasse même bouillir quelques instants, la liqueur reste limpide et verdit ; en refroidissant *à l'air* elle redevient bleue. Si on prolonge l'ébullition, le précipité vert de Cloetta se forme et si l'inosite est en excès, la liqueur surnageante est *entièrement décolorée* ; en laissant la liqueur se refroidir à l'air, on voit peu à peu le précipité se dissoudre en partie et se recolorer.

Enfin si la liqueur qui tient le précipité vert en suspension est maintenue très longtemps en ébulition, ce dernier se change peu à peu en oxydule rouge. La transformation est plus rapide si l'on ajoute une nouvelle quantité du réactif cupro-potassique. — Car *le précipité vert ne se forme qu'en présence de la liqueur cuprique très étendue*. Quand cette dernière est peu étendue, mais l'ébullition prolongée, il ne se forme qu'un précipité rouge. En résumé, la liqueur de Fehling est réduite par l'inosite, quoique très lentement, il est vrai, et dans des circonstances particulières comme on vient de le voir. La connaissance de ces résultats peut ne pas être sans importance dans le dosage des urines de diabétiques contenant de l'inosite en même temps que du glucose.

Action de l'acide nitrique. — L'action de l'acide nitrique sur l'inosite est des plus remarquables. Si on la dissout dans l'acide monohydraté et qu'on précipite par l'acide sulfurique, on obtient de la nitro-inosite cristallisable. Mais si l'on chauffe la solution d'inosite soit dans l'acide fumant, soit dans l'acide ordinaire, l'attaque se fait avec un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Or, à aucun moment de la réaction, nous n'avons obtenu d'acide mucique ni d'*acide oxalique*. Si l'on pousse l'évaporation à siccité au bain-marie, en ayant soin d'agiter la masse pâteuse vers la fin de l'opération, on obtient un résidu blanc hygrométrique, et répandant une forte odeur nitreuse. Il pèse le même poids que l'inosite anhydre employée. Traité par l'eau, il s'y dissout rapidement avec dégagement de gaz. Le volume gazeux dégagé du produit du traitement de 1 gramme d'inosite anhydre par 8 grammes d'acide monohydraté, a été de 22 centimètres cubes environ, formés de bioxyde d'azote, d'azote et d'acide

carbonique, On peut s'assurer que ces gaz ne sont pas simplement emprisonnés dans la matière et qu'ils proviennent réellement de la décomposition du produit par l'eau. On peut, en effet, laver ce dernier à l'alcool et le sécher à 100°, sans qu'il perde la propriété d'être décomposé par l'eau avec dégagement gazeux. Cette décomposition produite par l'eau explique l'odeur nitreuse qu'il répand à l'air

La réaction de ce corps est très acide. Nous n'avons pu l'obtenir cristallisé. Si on chauffe sa solution aqueuse, elle brunit pour se décolorer ensuite en refroidissant. Le phénomène n'a pas lieu, si on l'acidule avec un acide puissant. L'ammoniaque la colore fortement en jaune, et cette coloration n'est détruite que lentement par les acides organiques; encore doivent-ils être employés en grand excès. Les acides minéraux la font disparaître immédiatement; ce qui indique que l'acide qui constitue ce corps est un acide assez fort, puisqu'il se laisse si difficilement déplacer par les acides citrique, tartrique, acétique, etc. Avec tous les métaux il donne des sels dont la coloration, le plus souvent très intense, est aussi très variée et qui sont les uns solubles, les autres insolubles. Nous citerons parmi ceux dont la couleur rouge est la plus remarquable, les sels à base de chaux, de baryte, de zinc et de mercure. C'est grâce à la connaissance de ces sels colorés, qu'on peut expliquer la réaction empirique qui a été donnée pour caractériser l'inosite, et que nous avons rappelée plus haut.

Le sel de baryte s'obtient en versant de l'eau de baryte dans la solution de cet acide; c'est un précipité d'un beau rouge pourpre avec reflets verdâtres, s'il a été formé en solution acide ou neutre; il est rouge brun, s'il a été formé en solution alcaline; dans ce cas sa composition doit être

probablement différente et correspondre à un sel basique ; c'est ainsi qu'on l'obtient, en versant la solution acide dans l'eau de baryte.

Nous n'avons pas encore eu de matière première en assez grande quantité pour faire des analyses concordantes de ces composés, dont l'étude présenterait probablement un intérêt considérable.

En terminant, nous ferons remarquer combien est générale l'existence de l'inosite dans le règne animal et le règne végétal. Il semble que sa production soit un de ces phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux, que Cl. Bernard a si bien mis en évidence dans ses leçons ; et, chose curieuse, chaque fois que l'inosite a été constatée, elle s'est montrée accompagnée d'un sucre réducteur. Elle est accompagnée par le glucose dans l'urine des inosuriques, et dans son extraction des haricots verts et des feuilles de noyer, nous l'avons toujours trouvée cristallisant au milieu d'une matière sucrée fermentescible et réduisant la liqueur de Fehling. Nous rappellerons à ce sujet que les physiologistes regardent, en général, l'inosite de la viande comme un produit résultant de la transformation de la matière glycogène. Sa formation dans le règne végétal se fait probablement d'une façon analogue.

3° ANALYSE D'UN MIEL D'ÉTHIOPIE.

On trouve en Ethiopie, dans des cavités souterraines, un miel fabriqué sans cire par un insecte semblable à un gros moustique. Ce miel est appelé dans le pays *tazma*. Les indi-

gènes l'emploient framboisé pour guérir les maux de gorge. M. Pierre Arnoux ayant rapporté en France un échantillon de ce miel, qu'il a donné à M. A. d'Abbadie, l'échantillon fut remis à M. Berthelot, qui me le confia.

Voici les résultats de mon analyse :

Eau	25.5
Sucres fermentiscibles (lévulose avec un sixième de glucose en excès ; exempt de sucre de canne)	32
Mannite	3
Dextrine	27.9
Cendres	2.5
Matières diverses et pertes	9.1
	100.00

Les sucres fermenstescibles ont été dosés par les méthodes ordinaires, c'est-à-dire en combinant la mesure du pouvoir réducteur avec celle du pouvoir rotatoire, avant et après l'action des acides, puis avant et après la fermentation, enfin en contrôlant les résultats par la mesure de l'acide carbonique produit par la fermentation.

La mannite a été retirée en épuisant le miel fermenté et réduit en consistance de sirop par l'alcool faible, et traitant la liqueur évaporée et abandonnée pendant plusieurs jours sous une cloche par l'alcool fort, qui laisse la mannite sous la forme d'un précipité cristallin. Le chiffre donné plus haut est évidemment un minimum. L'identité de ce corps a été reconnue par l'analyse centésimale, le point de fusion, la densité et le pouvoir rotatoire du dérivé hexanitrique.

La matière non fermentescible a été évaporée en consistance de sirop. Une partie de ce sirop a été délayée à froid dans l'acide sulfurique concentré; puis le tout a été versé dans une grande quantité d'eau bouillante, afin de changer

la dextrine en glucose; c'est ce dernier qui a été dosé ensuite, et l'on en a déduit, par une simple proportion équivalente, le poids de la dextrine. Celle-ci, dans la liqueur primitive, ne colore pas l'iode ; elle réduit faiblement le tartrate de cuivre. Le pouvoir rotatoire rapporté à la flamme du sodium est voisin de 71 degrés, c'est-à-dire la moitié à peu près de celui de ces dextrines à faible rotation et sans action sur l'iode, étudiées dernièrement par M. Bondonneau et par MM. Musculus et Gruber. L'absence d'acide mucique, après l'action de l'acide azotique, la distingue des matières gommeuses proprement dites. Le produit que j'ai examiné était-il homogène ou bien formé par un mélange des dextrines précédentes avec une substance inactive ou même lévogyre, mais susceptible d'être changée de même en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique? C'est ce que je ne prétends pas décider, me bornant à relater les faits que j'ai observés.

Disons enfin que ce miel contient une petite proportion d'un principe âcre qui n'a pu être isolé. Il est exempt d'azote.

En somme, la composition de ce miel rappelle celle des mannes du Sinaï et du Kurdistan, autrefois analysées par M. Berthelot, celle de la matière sucrée des feuilles du tilleul, analysée par M. Boussingault, ainsi que celle du miel ordinaire lui-même. Elle se distingue cependant de ces diverses substances par l'absence de sucre de canne. Il peut y avoir un certain intérêt dans ce rapprochement entre la composition de ces matières sucrées d'origine si différente.

